



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60131544 A**(43) Date of publication of application: **13.07.85**

(51) Int. Cl.

G03G 9/08(21) Application number: **58239844**(22) Date of filing: **21.12.83**(71) Applicant: **FUJITSU LTD**

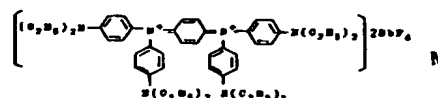
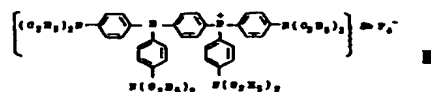
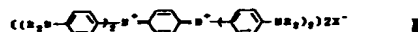
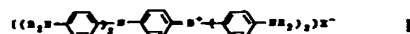
(72) Inventor: **SARUWATARI NORIO
KO KATSUJI
YAMAGISHI YASUO
NARISAWA TOSHIAKI
OKUYAMA HIROFUMI**

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER**(57) Abstract:**

PURPOSE: To provide an electrophotographic toner superior in positive electrostatic chargeability, and capable of retaining stable print quality against repeated successive long-term printing by incorporating a specified amino compd. as an electrostatic charge controller and colorant in a binder resin.

CONSTITUTION: An objective electrophotographic toner is obtained by incorporating in a binder resin as a charge controller and a colorant an amino compd. represented by formula I or II in which R is H or 1W12C alkyl, and X is SbF₆ or ClO₄. As a typical example of said amino compd., compds. of formulae III and IV, etc. are enumerable, and as said binder resin, polystyrene and polyester resins are used. A suitable amt. of said amino compd. to be added is 0.5W5pts.wt. per 100pts.wt. of the binder resin. The obtained toner is mixed with a carrier, such as iron powder or ferrite powder, and used for developing a negative latent image.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio



⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-131544

⑬ Int. Cl.

G 03 G 9/08

識別記号

庁内整理番号

7265-2H

⑭ 公開 昭和60年(1985)7月13日

審査請求 有 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭58-239844

⑰ 出 願 昭58(1983)12月21日

⑱ 発 明 者 猿 渡 紀 男 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
⑲ 発 明 者 胡 勝 治 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
⑲ 発 明 者 山 岸 康 男 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
⑲ 発 明 者 成 沢 俊 明 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
⑲ 発 明 者 奥 山 弘 文 川崎市中原区上小田中1015番地 富士通株式会社内
⑳ 出 願 人 富士通株式会社 川崎市中原区上小田中1015番地
㉑ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外 3 名

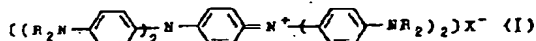
明 細 書

1. 発明の名称

電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

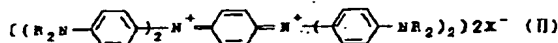
1. 結晶樹脂中に一般式 I :



(式中、R は水素又は $C_1 \sim 12$ アルキルであり、

X は BbF_4 又は ClO_4 を表わす)

で表わされるアミノ化合物又は、一般式 II :



(式中、R は水素又は $C_1 \sim 12$ アルキルであり、

X は BbF_4 又は ClO_4 を表わす)

で表わされるアミノ化合物を、帯電調節剤および着色剤として含有することを特徴とする電子写真用トナー。

3. 発明の詳細な説明

イ) 発明の技術分野

本発明は電子写真用トナーに関し、更に詳しく

は電子写真法などにおいて静電帯電を可視化するために用いられる、正帯電特性に優れた電子写真用トナーに関する。

ロ) 技術的背景

複写機またはレーザープリンタなどにおいて採用されている電子写真法は、一般には光導電性絶縁体上に一様な静電荷を与え、該静電荷を部分的に除去して静電潜像を形成し、その静電荷の残った部分にトナーと呼ばれる微粉末を付着させ、該潜像を可視化したトナー画像を記録紙に転写した後、そのトナーを該記録紙に固着化して印刷物を得るものである。

前記トナーは、天然または合成高分子物質よりなる結着樹脂に着色剤および電荷調節剤などを分散させたものを $1 \sim 50 \mu m$ 程度に粉砕した微粉末であって、通常、鉄粉またはガラスビーズなどの担体物質(キャリア)に混合されて現像剤を形成し、前記現像に用いられるが、前記トナー画像はそのトナーのみで形成されている。

静電潜像の乾式現像法としてはカスケード法

や静電ブラシ法などが存する。静電ブラシ法は、樹脂キ、リア粒子とトナー粒子とを構成成分とする親着剤を用い、回転する樹脂ロールの周りに静電によってブラシを形成し静電親着を現像する方法である。この方法において、キ、リアとトナーとは互いに混合攪拌され発生する静電気により互いに異符号に帯電する。その結果、トナーはキ、リアの表面に付着する。このような静電ブラシ現象前は攪拌されながら静電的に形成された滑動部に運ばれトナーのみを滑動部に付着することによって現像を行っている。

キ、リアとの摩擦により帯電するトナーの主体をなす樹脂樹脂としては、例えばポリスチレン、スチレンとアクリレートまたはメタクリレートとの共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、およびポリアミド樹脂などが対象になる。これらの樹脂は単独ではキ、リアとの摩擦で負帯電を示すため、正帯電性トナーとして用いるためにはトナーに正帯電性を与えるための帯電制御剤を用いなければならない。

ハ) 従来技術と問題点

従来、上記目的のために帯電制御剤としてニグロシン染料が一般に用いられている。しかるにこの染料は以下の5点において欠点があった。

第一に黒色トナーのみしか得られないこと、第二に製造ロット間で帯電特性のバラツキが大きいこと（これは主としてニグロシン染料に含まれるFe, Mgなどの金属不純物の混入量が一定しないため発生する）、第三にトナー製造中に高温度（150℃以上）で混練すると染料の一部が昇して添加量が一定しないこと、第四にトナー化した場合繰り返しの連続印刷中にキ、リアと高速で混合攪拌されるためにトナー中の染料が表面にブリードアウトし、選択的にキ、リア表面上を染料リッチのトナーが被覆してしまい、正常な、しかも安定した帯電特性が失われてしまうこと、さらに第五に望ましい正帯電特性を得るため（+10〜20 pC/g）には一般にトナー樹脂に対してニグロシン染料を5重量部以上の比較的多量の添加が必要である、ことなどが欠点として挙げられる。

特に最近OA機器のカラー化の進展において電子写真におけるカラー化が重要となっており、カラートナーの実現において、カラー色材そのものがもつ本来の色調を度えない帯電制御剤や、帯電制御剤と色材の両方の性質をあわせもつ添加剤を見い出すことが望まれている。一方、黒色トナーにおいても、安定した正帯電性が得られ、しかも長期にわたる耐久性が良好な正帯電制御剤の実用化が望まれている。

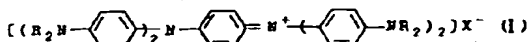
ニ) 発明の目的

本発明の第一の目的は正帯電性に優れ、安定した帯電性が得られ、カラートナーとして用いた場合、色材本来の色調を変化させることがなく、またカラートナー用色材としても用いることができる電子写真用正帯電性トナーを提供することにある。

本発明の第2の目的は繰り返しの連続および長期の印刷に対して安定した印字品位が維持できる電子写真用正帯電トナーを提供することにある。

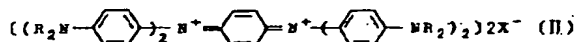
ホ) 発明の構成

本発明は、結晶樹脂中に一般式 I :



（式中、Rは水素又は $C_1 \sim 12$ アルキルであり、Xは SbF_6 又は ClO_4 を表わす）

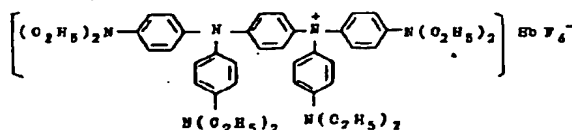
で表わされるアミノ化合物又は、一般式 II :



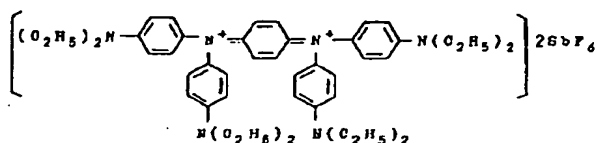
（式中、Rは水素又は $C_1 \sim 12$ アルキルであり、Xは SbF_6 又は ClO_4 を表わす）

で表わされるアミノ化合物を、帯電制御剤および着色剤として含有することを特徴とする。

前記、正帯電制御剤および着色剤として用いるアミノ化合物の代表的な例としては、次のようなものがある。



ビス(p-ジエチルアミノフェニル)(N, N'-
-ビス-(p-ジエチルアミノフェニル)-p-
アミノフェニル)アミニウム・ヘキサフルオロア
ンチモン酸塩



N, N, N', N'-テトラキス(p-ジエチルア
ミノフェニル)-p-ベンゾキノン-ビス(イモ
ニウム・ヘキサフルオロアンチモン酸塩)

以下(I)式、(II)式における置換基の例で使用に好
ましい代表的な化合物を示す。

(I) 式

化合物 R X

- ① OH_3 SbF_6 ビス(p-ジメチルアミノ
フェニル)(N, N'-ビス
-(p-ジメチルアミノフ
ェニル)-p-アミノフェ
ニル)-p-アミノフェ
ニル)

- ② O_8H_{17} SbF_6 N, N, N', N'-テトラキ
ス(p-ジオクチルアミノ
フェニル)-p-ベンゾキ
ノン-ビス(イモニウム・
ヘキサフルオロアンチモ
ン酸塩)

- ③ $O_{12}H_{25}$ SbF_6 N, N, N', N'-テトラキ
ス(p-ジドデシルアミノ
フェニル)-p-ベンゾキ
ノン-ビス(イモニウム・
ヘキサフルオロアンチモ
ン酸塩)

本発明の電子写真用トナーを構成する結着樹脂
としては、一般に使用されている高分子物質が使
用でき、例えばポリスチレン、スチレンとアクリ
レートまたはメタクリレートとの共重合体、ポリ
エステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアミド樹脂な
どがあげられる。

また、着色剤としては、カラー・トナーの場合は、
キナクリドン系やローダミン系、モノアゾ系など

ニル)アミニウム・ヘキサ
フルオロアンチモン酸塩

- ④ $n-O_4H_9$ $0.2O_4$ ビス(p-ジ-n-ブチル
アミノフェニル)(N, N
-ビス-p-ジ-n-ブチ
ルアミノフェニル)-p-
アミノフェニル)アミニウ
ム・過塩素酸塩

- ⑤ $n-O_3H_7$ $0.2O_4$ ビス(p-ジ-n-プロピ
ルアミノフェニル)(N,
N-ビス-p-ジ-n-プロ
ピルアミノフェニル)-
p-アミノフェニル)アミ
ニウム・過塩素酸塩

(II) 式

- ⑥ $n-O_4H_9$ $0.2O_4$ N, N, N', N'-テトラキ
ス(p-ジエチルアミノフ
ェニル)-p-ベンゾキノ
ン-ビス(イモニウム・過
塩素酸塩)

の赤色色材、銅フタロシアニン系やトリフェニル
メタン系の青色色材、ベンジジン系の黄色色材など
が使用でき、黒色トナーの場合は従来どおりカー
ボンブラックが使用できる。

本発明の電子写真用トナーの製造は従来公知の方
法で行うことができる。すなわち、前記結着樹脂、
前記着色剤、前記アミノ化合物を例えば加圧用ニ
ーダ、ロールミル、押し出し機などにより混練溶
融し、均一分散を行う。混練後、冷却したトナー
塊を例えば粉砕機、ジェットミルなどにより微粉
砕し、例えば風力分級機などにより分級して所望
のトナーを得ることができる。

本発明のトナーはキャリアと混合されて、食性
薄層の現像に使用されるが本発明のトナーに対す
るキャリアとしては鉄粉、ニッケル粉、フーライ
ト粉、ガラスビーズなどが使用可能であるが、鉄
粉、フーライト粉が最適である。

本発明トナーにおいては結着樹脂100重量部
に対してアミノ化合物の添加量は一般には0.5〜
5重量部であり、特に好ましい正帯電性が得られ

るのは0.5〜3重量部と少ない割合で十分効果がある。

本発明のトナーはキ、リアと混合して、現像剤とした場合、良好な正帯電性を有するため、カブリのない鮮明かつ解像度の高い現像が可能であり、現像後、紙に転写したトナー粉体は熱圧力定着、圧力定着、熱オープン定着、溶剤定着、フラッシュ光定着などによって紙に熔融固化し印刷物とすることができる。

へ) 発明の実施例

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれにより限定されるものでない。

実施例 1

本実施例はカラートナーにおける青色トナーの実施例である。

第1表に示す組成比で帯電制御剤としてのアミノ化合物の添加量を変えてトナーを次のように試作した。組成物を100℃に加熱した加圧用ニードで0.5時間混練し、冷却固化したものを粉砕機で粗粉砕し、更にジェットミルで細粉砕した。出来た

微粉末を風力分級機で分級して5〜20 μ mの青色トナーを得た。

第 1 表

	トナーA	トナーB	トナーC	トナーD
エポキシ樹脂*	100	100	100	100
銅フタロシアニン**	3	3	3	3
アミノ化合物***	—	0.5	1	2

* エピクロン 4061、大日本インキ化学工業製

** リオノールブルー BS、東洋インキ製

*** ビス(p-ジ-ロ-ブチルアミノフェニル)

(H, H-ビス-p-ジ-ロ-ブチルアミノフェニル)-p-アミノフェニル) アミノウ

A・過塩素酸塩

このトナー3重量%に、キャリアとして鉄粉(EPV250、日本鉄粉製)を97重量%にして現像剤を調製し、トナーパラメータ(比電荷)を測定した。

その結果を第1図に示すが、アミノ化合物の添加量の増加に伴って顕著な帯電量の増加がみられる。

一方、アミノ化合物の添加した(1重量部)トナーCと全く添加していないトナーAとの色調の差を求め、SMカラーコンピュータ(型式SM-3-SCII、スガ試験機製)を用いてマンセル値の比較を行った。

測定試料は400メッシュの標準ふるいに前記トナーを入れ、超音波ふるい機により記録紙上に一定量の微トナーを落し、熱記録紙を加熱してトナーを熔融固化させて作成した。

測定の結果は第2表に示すように、明度を一定にするとトナーCはトナーAに対して色相、彩度の変化はわずかであり、本発明のアミノ化合物を添加しても色調の変化はほとんどなく、正帯電性にすぐれた青色カラートナーが実用になることがわかる。

第 2 表

	明度	色相	彩度
トナーC	4.0	2.0 PB	10.3
トナーA	4.0	3.1 PB	12.0

また、トナーCと前記キャリア(EPV250)との組合せでP-6715Dレーザプリンタ(富士通製)を用いて印字試験を10万シートまで行ったところ、初期は勿論のこと10万シート後も鮮明な青色画像が得られた。またトナーパラメータも10号シート後16 μ C/gとほとんど初期から低下せず、すぐれた帯電安定性を示すことがわかる。

実施例 2

本実施例はカラートナーにおける黄緑色カラートナーの実施例である。

第3表に示す組成比で実施例1の場合と全く同様に5〜20 μ mの黄緑色トナーを得た。

第 3 表

エポキシ樹脂 100重量部
(エピクロン 4061、大日本インキ化学工業製)

アミノ化合物 1重量部
ビス(p-ジ-ロ-ブチルアミノフェニル)(H, H-ビス-p-ジ-ロ-ブチルアミノフェニル)-p-アミノフェニル) アミノウA・過塩素酸塩

このトナーを3重量%に、キャリアとして鉄粉(EPV250、日本鉄粉製)を97重量%にして現

検剤を調製し、トナーパラメータ(比電荷)を測定した。その結果 $+15.2\mu\text{C/g}$ と優れた正帯電性を示した。次に、このトナーと前記EPVキャリアとの組合せでP-6715Dレーザプリンタ(富士通製)を用いて印字試験を行ったところ、初期から10万シートまでカブリのない鮮明な黄緑色カラー画像が得られた。

この例から明らかなように本発明のアミノ化合物は結着樹脂と組合せることにより帯電制御剤としてばかりでなく、着色剤としても優れた性能を有することがわかる。

実施例3

本実施例は黒色トナーにおける実施例である。

第4表に示す組成比で実施例1の場合と全く同様に5~20 μm の黒色トナーを得た。

第4表

エポキシ樹脂 (エポクロン4061、大日本インキ化学工業)	100重量部
カーボンブラック (ブラックパールズL、ヤマト社製)	5重量部

かも長期の印字ランニングによっても安定した正帯電性が維持でき、しかもカラートナーに用いた場合、単独で着色剤として使用できさらに他のカラー色材と組合せても、色材本来の色調を大きく変化させることがないという優れた効果を得る。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、アミノ化合物の添加量とトナーパラメータとの関係(トナー帯電量の变化)を示すグラフであり、

第2図はアミノ化合物を帯電制御剤に用いたときの長期印字試験におけるトナー帯電量の变化を示すグラフである。

特許出願人

富士通株式会社

特許出願代理人

弁理士 青木 朗

弁理士 西 照 和 之

弁理士 内 田 幸 男

弁理士 山 口 昭 之

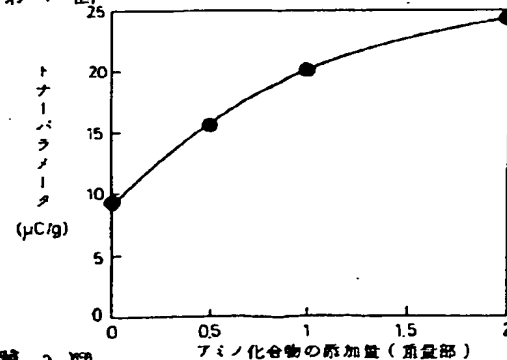
アミノ化合物 1重量部
(ビス(p-ジ- α -ブチルアミノフェニル)(N,N-ビス-p-ジ- α -ブチルアミノフェニル)-p-アミノフェニル)アミン・塩基酸塩)

このトナーを3重量%にキャリアとして鉄粉(EPV250、日本鉄粉製)を97重量%にして現像剤を調製し、トナーパラメータ(比電荷)を測定した。その結果 $+17.8\mu\text{C/g}$ と優れた正帯電性を示した。次にこのトナーと前記EPVキャリアとの組合せで、P-6715Dレーザプリンタ(富士通製)を用いて印字試験を50万シートまで行った。その結果、初期は勿論のこと50万シートまでまったくカブリのない鮮明な印字が得られた。第2図に0~50万シートまでの帯電量の变化を示すが、安定した帯電量の維持が可能であることを示している。

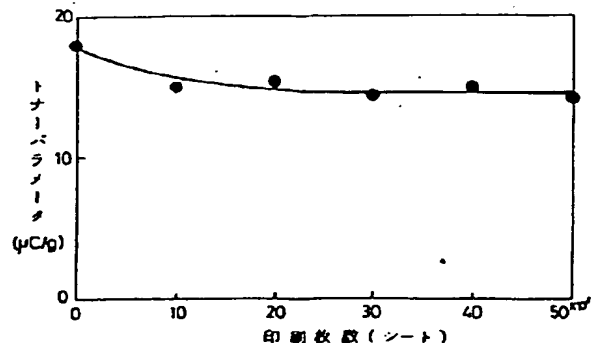
1) 発明の効果

本発明は、以上説明したように結着樹脂中に、特定のアミノ化合物を帯電制御剤および着色剤として含有せしめるように構成したものであるから、わずかの添加量ですぐれた正帯電性が得られ、し

第1図



第2図



手 続 補 正 書

昭和59年12月25日

特許庁長官 志 賀 孝 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許第239844号

2. 発明の名称

電子写真用トナー

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (522)富士通株式会社

4. 代 理 人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目6番10号

静光虎ノ門ビル 電話 504-0721

氏名 弁理士(6579) 青 木 朗

(外3名)

特開昭60-131544(6)

5. 補正の対象

明細書の「発明の詳述な説明」の欄

6. 補正の内容

明細書第4頁第10行の「界」を「昇華」に
補正する。